



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12

10

21

22

43

Offenlegungsschrift DE 198 25 202 A 1

Aktenzeichen: 198 25 202.1

Anmeldetag: 5. 6. 98

Offenlegungstag: 9. 12. 99

51

Int. Cl.⁶:

C 09 B 62/513

C 09 B 35/38

C 09 B 43/32

C 09 B 67/22

D 06 P 3/32

D 06 P 1/384

C 07 C 309/50

// D06P 3/10,3/66,

C07C 317/32

DE 198 25 202 A 1

71

Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72

Erfinder:

Patsch, Manfred, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Scholz, Gerhard, Dr., 67126 Hochdorf-Assenheim,
DE

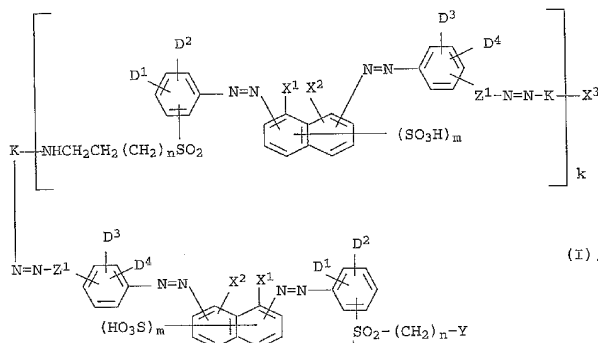
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54

Tris- und Polyazofarbstoffe sowie ihre Mischungen

57

Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



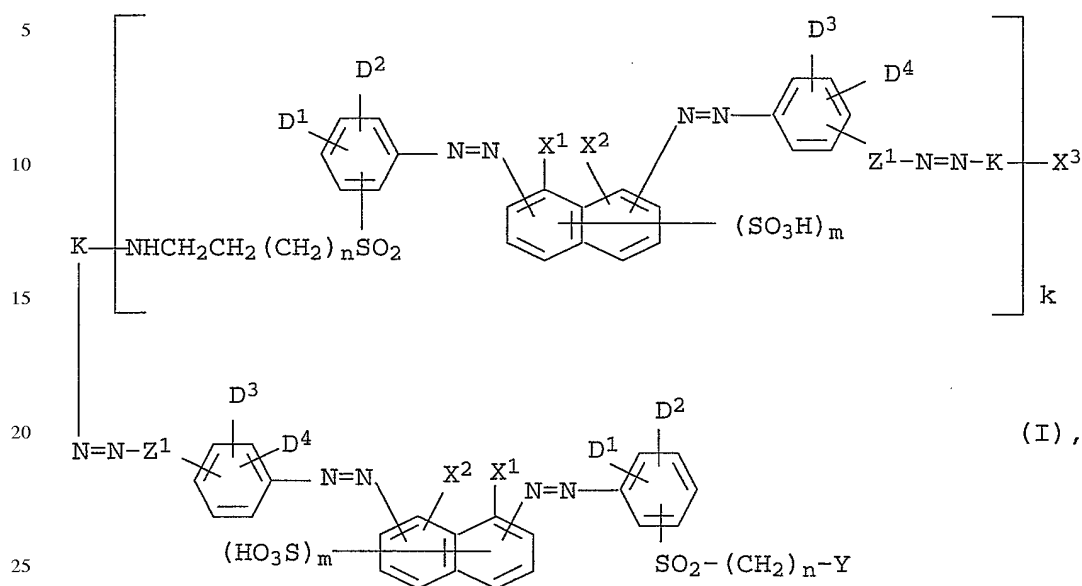
(I),

substituiert sein kann, oder Naphthylen, das mit Hydroxy-sulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, wobei A mit der Azobrücke verknüpft ist, Alk C₁-C₈-Alkyl, das durch 1 bis 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome, 1 Schwefelatom oder 1 Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann und durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen, Cyano, Carboxy, Hydroxysulfonyl, Carbamoyl, Phenyl oder Hydroxysulfonylphenyl substituiert sein kann, oder C₅-C₈-Cycloalkyl
K den Rest eines gegebenenfalls substituierten Derivates der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol- oder N-Arylacetoacetamidreihe
X³ Wasserstoff oder Amino und
Y einen Rest -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂-ND⁵D⁶, -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂Q, worin Q für eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe steht, bedeuten, ihre ...

in der
einer der Reste X¹ und X² Hydroxy und der andere Amino oder gegebenenfalls mit Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiertes C₁-C₄-Alkylamino
n 0 oder 1
m 1 oder 2
k 0 oder, wenn X³ NH₂ bedeutet, zusätzlich eine Zahl 1, 2, 3 oder 4
D¹, D², D³ und D⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl
Z¹ eine direkte Bindung oder ein Brückenglied der Formel -SO₂NH-A-, -SO₂NAlk-A-, -SO₃-A-, -NH-A-, -NAlk-A-, -SO₂-A-, -SONH-A- oder -CO-A-, worin
A für Phenylen, das mit Hydroxysulfonyl oder Carboxyl

DE 198 25 202 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der

einer der Reste X^1 und X^2 Hydroxy und der andere Amino oder gegebenenfalls mit Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkylamino

n 0 oder 1

m 1 oder 2

k 0 oder, wenn X^3 NH_2 bedeutet, zusätzlich eine Zahl 1, 2, 3 oder 4

D^1 , D^2 , D^3 und D^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl

Z^1 eine direkte Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-SO_2NH-A-$, $-SO_2NAlk-A-$, $-SO_3-A-$, $-NH-A-$, $-NAlk-A-$, $-SO_2-A-$, $-SONH-A-$, $-CONH-A-$ oder $-CO-A-$, worin

A für Phenylen, das mit Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, oder Naphthylen, das mit Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, wobei A mit der Azobrücke verknüpft ist,

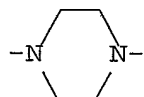
Alk C_1 - C_8 -Alkyl, das durch 1 bis 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome, 1 Schwefelatom oder 1 Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann und durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen, Cyano, Carboxy, Hydroxysulfonyl, Carbamoyl, Phenyl oder Hydroxysulfonylphenyl substituiert sein kann, oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl

K den Rest eines gegebenenfalls substituierten Derivates der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol- oder N-Arylacetoacetamidreihe

X^3 Wasserstoff oder Amino und

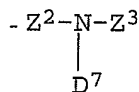
Y einen Rest $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2-ND^5D^6$, $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2Q$, worin Q für eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe steht,

D^5 und D^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel Z^2-H , worin Z^2 für C_1 - C_8 -Alkylen steht, das durch 1 bis 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Imino- und gegebenenfalls mit Hydroxy oder Methoxy substituierte C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen oder einen Rest



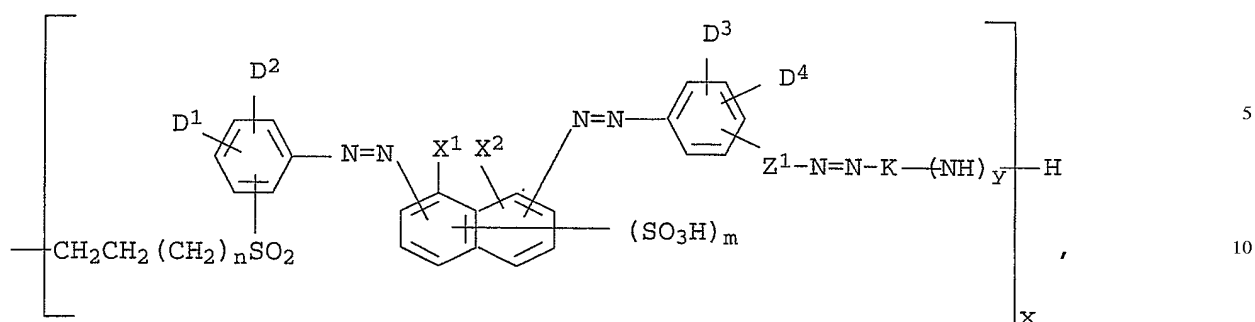
unterbrochen sein kann und das mit Hydroxy, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen, Cyano, Carbamoyl, Phenyl, Carboxyphenyl oder Amino substituiert sein kann, Phenylen, Carboxyphenylen, sowie

D^5 außerdem ein Rest der Formel



worin D^7 Wasserstoff oder gegebenenfalls mit Hydroxy oder Methoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet oder D^6 und D^7 gemeinsam für C_1 - C_4 -Alkylen stehen und

Z^3 ein Rest der Formel



worin x 1, 2, 3, 4 oder 5 und y = 1 oder wenn x = 1 auch y = 0 bedeuten
oder D⁵ und D⁶ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest
stehen, der gegebenenfalls Stickstoff oder Sauerstoff als weiteres Heteroatom aufweist, und substituiert sein kann,
bedeuten.

Ferner betrifft sie ihre Mischungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Färben von natür-
lichen oder synthetischen Substraten.

Die EP-A-0 247 618 lehrt Trisazofarbstoffe auf Basis von 1-Amino-8-hydroxynaphthalindisulfonsäuren, auf die nach-
einander Sulfanilamid und tetraazotiertes 4,4'-Diaminobenzolsulfanilid gekuppelt werden und das Produkt auf eine he-
terocyclische Kupplungskomponente gekuppelt wird. Diese Farbstoffe zeichnen sich vor allem als Papierfarbstoffe aus.

An Lederfarbstoffe werden in der Regel andere Anforderungen gestellt. So ist es oftmals unerwünscht, daß der Farb-
stoff tief in das Material eindringt. Vorteilhaft sind Oberflächenfärber bei dennoch hoher Substantivität des Farbstoffs.
Ferner sind Echtheiten wie Naß- und Schweißechtheiten wichtige Kriterien.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Azofarbstoffe bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte an-
wendungstechnische Eigenschaften auszeichnen.

Demgemäß wurden die obengenannten Verbindungen gefunden, ihre Mischungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung
sowie ihre Verwendung zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten.

Die Farbstoffe der Formel I sind jeweils in Form der freien Säure angegeben. Selbstverständlich ist auch die Verwen-
dung ihrer Salze von der vorliegenden Erfindung mit umfaßt.

Hierbei geeignete Kationen leiten sich von Metall- oder Ammoniumionen ab. Metallionen sind insbesondere die Li-
thium-, Natrium- oder Kaliumionen. Unter Ammoniumionen im erfindungsgemäßen Sinne sind unsubstituierte oder sub-
stituierte Ammoniumkationen zu verstehen. Substituierte Ammoniumkationen sind z. B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Tri-
alkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf-
oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morphinium-, Piperazi-
nium- oder N-Alkylpiperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl
ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl zu verstehen, das durch 1 oder 2 Hydroxygruppen
substituiert und/oder durch 1 bis 4 Sauerstoffatomen in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

Generell können alle, sowohl die obengenannten wie auch in den nachfolgenden Formeln auftretenden Alkyl- und Al-
kylengruppen sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Substituierte Alkylreste weisen, sofern nicht anders angegeben, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, insbesondere
1 oder 2 Substituenten in beliebiger Position auf.

Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen
sind, so sind solche Alkylreste bevorzugt, die durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylreste auftreten, so weisen sie in der Regel 1 bis 3 Substitu-
enten auf.

Wenn die Phenylengruppe substituiert ist, weist sie in der Regel 1 oder 2, bevorzugt einen Hydroxysulfonylrest auf.

Reste X¹, X², Alk, D⁵, D⁶ und D⁷ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl oder tert.-Bu-
tyl.

Reste X¹ und X² sind weiterhin z. B. Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxy-
butyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2- oder 4-Cyanobutyl, Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 2-
oder 3-Carboxypropyl, 2- oder 4-Carboxybutyl, Hydroxysulfonylmethyl, 2-Hydroxysulfonylethyl, 2- oder 3-Hydroxy-
sulfonylpropyl, 2- oder 4-Hydroxysulfonylbutyl, Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methox-
ycarbonylpropyl, 2- oder 4-Methoxycarbonylbutyl, Acetoxymethyl, Acetoxyethyl, 2- oder 3-Acetoxypropyl oder 2- oder
4-Acetoxybutyl.

Reste A sind bevorzugt 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen, 2-Hydroxysulfonyl-1,3-phenylen, 2-Hydroxysulfonyl-1,4-pheny-
len oder 2,5-Dihydroxysulfonyl-1,4-phenylen.

Halogen steht für Fluor, Chlor oder Brom.

Reste Alk, D⁵ und D⁶ sind weiterhin z. B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-
Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl (Die obige Bezeichnung Iso-octyl ist eine Trivialbezeichnung und stammt von
den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen – vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition,
Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285), 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxy-
ethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl,
2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxahexyl, 3,6-
Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl,
4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2- oder 3-Methylthio-
pro-

pyl, 2- oder 3-Ethylthiopropyl, 2- oder 4-Methylthiobutyl, 2- oder 4-Ethylthiobutyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 3-Benzoyloxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, Carbamoylmethyl, 2-Carbamoylethyl, 2- oder 3-Carbamoylpropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, Carboxylmethyl, 2-Carboxylethyl, 2- oder 3-Carboxylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

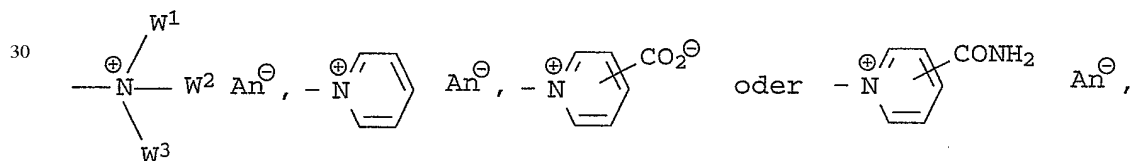
Reste Alk sind weiterhin z. B. 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2- oder 3-Methylsulfonylpropyl, 2- oder 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- oder 4-Methylsulfonylbutyl, 2- oder 4-Ethylsulfonylbutyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxysulfonylbenzyl, 2-(2-, 3- oder 4-Hydroxysulfonylphenyl)ethyl, 2-Hydroxysulfonylethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl.

Reste D⁵ und D⁶ sind weiterhin z. B. 4-Hydroxy-2-methyl-3-azabutyl, 4-Hydroxy-3-hydroxymethyl-2-methyl-3-azabutyl, 5-Hydroxy-2-methyl-3-azapentyl, 5-Hydroxy-3-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-3-azapentyl, 8-Hydroxy-2-methyl-3-aza-6-oxaoctyl, 11-Hydroxy-2-methyl-3-aza-6,9-dioxaundecyl, 8-Hydroxy-3-(5-hydroxy-3-oxapentyl)-2-methyl-3-aza-6-oxaoctyl oder 11-Hydroxy-3-(8-hydroxy-3,6-dioxaoctyl)-2-methyl-3-aza-6,9-dioxaundecyl, N,N-Dimethylaminoethyl, N,N-Diethylaminoethyl, N,N-Dipropylaminoethyl, N,N-Dibutylaminoethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl, 3-(N,N-Diethylamino)-propyl, 3-(N,N-Dipropylamino)-propyl, 3-(N,N-Dibutylamino)-propyl, Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2- oder 4-Aminobutyl, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylmethyl oder 2-(2-, 3- oder 4-Carboxyphenyl)ethyl.

Wenn die Reste D⁵ und D⁶ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest stehen, der gegebenenfalls Stickstoff oder Sauerstoff als weiteres Heteroatom aufweist, so können gesättigte Reste wie Pyrrolidiny, Piperidiny, Morpholiny, Piperaziny, das am Stickstoff mit Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-, iso- und sec.-Butyl, 2-Hydroxyethyl oder 2- oder 3-Hydroxypropyl substituiert sein kann, in Betracht kommen. Ferner können ungesättigte Reste wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Oxazolyl, Isooxazolyl oder Imidazolyl, das in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann oder N-3-(C₁-C₄)-Alkylimidazolyl, das in 2- und/oder 4-Stellung noch mit Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann, in Betracht kommen.

Rest D⁷ sind weiterhin z. B. Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl oder 2- oder 4-Methoxybutyl.

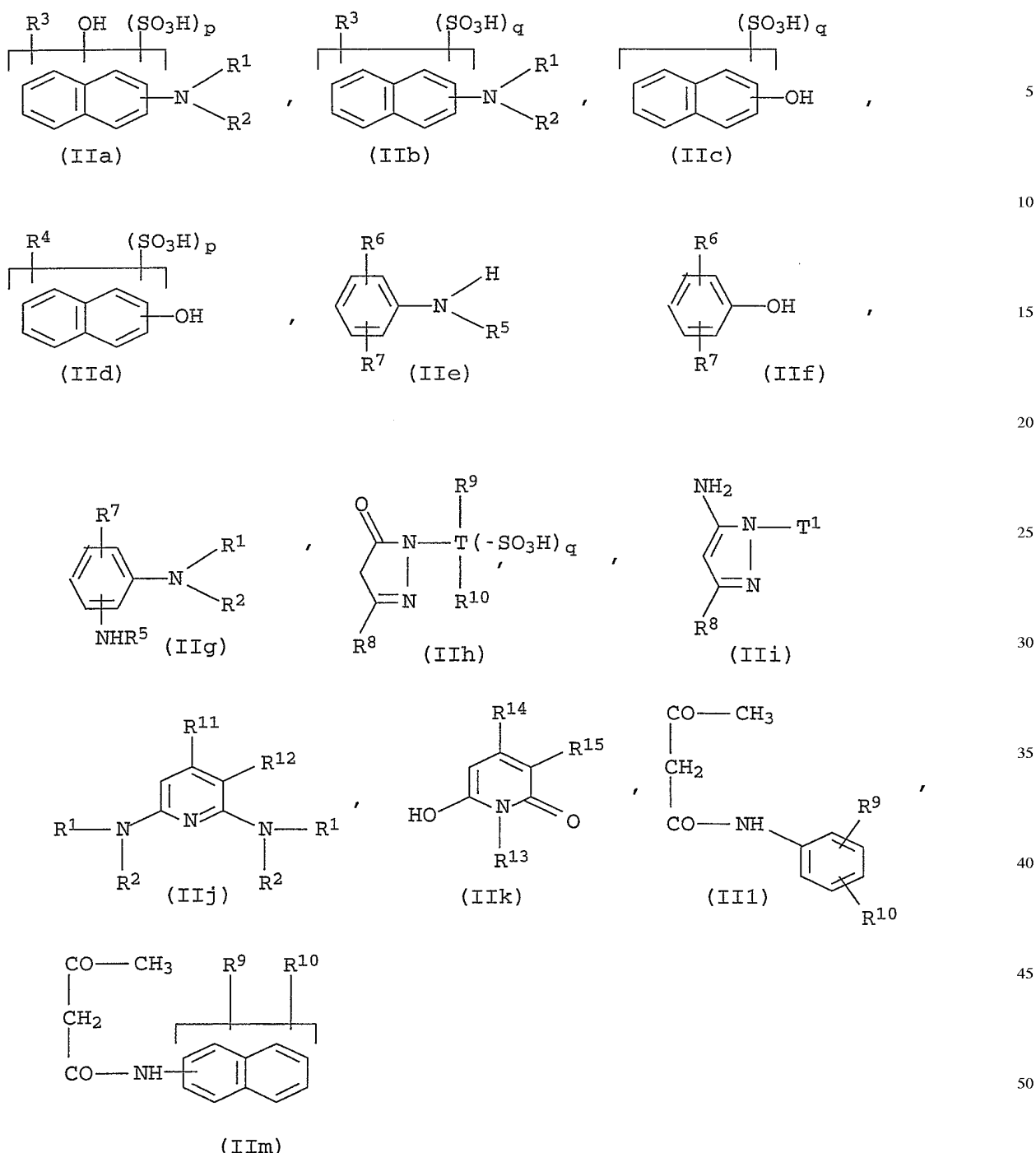
Der Rest Q steht für Hydroxy oder eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe. Solche Gruppen sind z. B. Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, OSO₃H, SSO₃H, OP(O)(OH)₂, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy, C₁-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Dialkylamino, Cyanamino oder ein Rest der Formel



wobei W¹, W² und W³ unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl und AnU jeweils die Bedeutung eines Äquivalents eines Anions besitzen. Als Anionen können dabei z. B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Mono-, Di- oder Trichloracetat, Methylsulfonat, Phenylsulfonat oder 2- oder 4-Methylphenylsulfonat in Betracht kommen.

K sind Reste von gegebenenfalls substituierten Derivaten H-K-X³ der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol- oder N-Arylacetoacetamidreihe.

Solche Kupplungskomponenten H-K-X³ sind bevorzugt Verbindungen der Naphthalin-, Anilin-, Pyrazolon-, Amino-pyrazol-, 2,6-Diaminopyridin-, Pyridon-, Hydroxypyrimidin-, Indol-, N-Arylacetoacetamidreihe und entsprechen beispielsweise den Verbindungen der Formeln II a-m



worin

q 0, 1, 2 oder 3,

p 0, 1 oder 2,

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

R² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, Benzyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann,

R⁴ C₁-C₆-Alkylureido, Phenylureido, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, C₁-C₆-Alkanoylamino, das durch Hydroxysulfonyl oder Chlor substituiert sein kann, Cyclohexylcarbo-
nylamino, Benzoylamino, das durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, oder Hydroxy,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, das jeweils durch Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Phenoxy

oder C₁-C₄-Alkanoyloxy substituiert sein kann, C₅-C₇-Cycloalkyl, Hydroxysulfonylphenyl, C₁-C₄-Alkanoyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl oder Cyclohexylcarbamoyl,

R⁶ Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Hydroxysulfonyl, C₁-C₄-Alkanoylamino, Amino, Ureido, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Dimethylaminosulfonylamino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Diethylamino

R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxysulfonyl, Chlor oder Brom, T den Rest eines Benzol- oder Naphthalinrings,

T¹ C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, Acetyl, Acetylamino, Methylsulfonyl, Sulfamoyl oder Carbamoyl substituiert ist,

R⁸ Methyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl,

R⁹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acetyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylcarbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C₁-C₄)-alkylsulfamoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Phenoxy,

R¹¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, das durch C₁-C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann,

R¹² Wasserstoff, Methyl, Hydroxysulfonylmethyl, Hydroxysulfonyl, Cyano oder Carbamoyl,

R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, das durch Phenyl, Hydroxysulfonylphenyl, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, Benzoylamino oder Cyano substituiert sein kann, Cyclohexyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Benzoylamino, Acetylamino, Methyl, Methoxy, Cyano oder Chlor substituiert ist, oder Amino, das durch Phenyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkanoyl oder Benzoyl substituiert ist,

R¹⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Hydroxyl, Cyano, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Carbamoyl oder Hydroxysulfonylmethyl und

R¹⁵ Wasserstoff, Chlor, Brom, Acetylamino, Amino, Nitro, Hydroxysulfonyl, Sulfamoyl, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyl, Benzoyl, Carbamoyl, Cyano oder Hydroxysulfonylmethyl bedeuten.

Reste R¹, R², R³, R⁵, R⁷, T¹, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³, R¹⁴ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste R⁵ können weiterhin Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl sein.

Die Reste R¹, R², R⁵ und R¹³ sind Hydroxy-C₁-C₄-alkyl wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl-1-yl, 2-Hydroxyethyl-1-yl, 1-Hydroxyprop-1-yl, 2-Hydroxyprop-1-yl, 3-Hydroxyprop-1-yl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2-Hydroxyprop-2-yl, 1-Hydroxybut-1-yl, 2-Hydroxybut-1-yl, 3-Hydroxybut-1-yl, 4-Hydroxybut-1-yl, 1-Hydroxybut-2-yl, 2-Hydroxybut-2-yl, 1-Hydroxybut-3-yl, 2-Hydroxybut-3-yl, 1-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl, 2-Hydroxy-2-methylprop-3-yl, 3-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl und 2-Hydroxymethylprop-2-yl.

Die Reste R¹, R², R¹¹ und R¹³ sind weiterhin z. B. Cyanomethyl, Cyanoethyl, Cyanopropyl oder Cyanobutyl.

Die Reste R¹, R², R³ und R¹³ sind beispielsweise Carboxylmethyl, Carboxylethyl, 2- oder 3-Carboxylpropyl oder 2- oder 4-Carboxylbutyl.

Die Reste R¹, R² und R³ stehen ferner für beispielsweise Hydroxysulfonylmethyl, 2-Hydroxysulfonylethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl oder 2- oder 4-Hydroxysulfonylbutyl.

R¹ und R² stehen weiterhin für z. B. 2-Sulfatoethyl, 2- oder 3-Sulfatopropyl, 2- oder 4-Sulfatobutyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Methoxycarbonylbutyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Ethoxycarbonylbutyl, Acetoxymethyl, 2-Acetoxylethyl, 2- oder 3-Acetoxypentyl oder 2- oder 4-Acetoxypentyl.

Die Reste R² können weiterhin z. B. 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutylphenyl, 2-, 3- oder 4-sec-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Propoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Butoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-sec-Butoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butoxyphenyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl sein.

Die Reste R², R⁵ und T¹ sind weiterhin z. B. 2-, 3- oder 4-Hydroxysulfonylphenyl.

Der Rest R⁴ ist z. B. Methylureido, Ethylureido, Propylureido, Butylureido, Pentylureido, Hexylureido, Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Isopropylcarbonylamino, Valerylamino, Isobutylcarbonylamino, sec-Butylcarbonylamino, tert-Butylcarbonylamino oder Pentylcarbonylamino.

Die Reste R⁵ und R¹³ können z. B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, 1-Phenylbut-1-yl, 2-Phenylbut-1-yl, 3-Phenylbut-1-yl, 4-Phenylbut-1-yl, 1-Phenylbut-2-yl, 2-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 4-Phenylbut-2-yl, 1-(Phenylmethyl)-ethyl-1-yl, 1-(Phenylmethyl)-1-(methyl)-ethyl-1-yl und 1-(Phenylmethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise Benzyl und 2-Phenylethyl sein.

Die Reste R⁵, R¹¹ und R¹³ stehen weiter für beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(n-Propoxy)ethyl, 2-(1-Methoxyethoxy)ethyl, 2-(n-Butoxy)ethyl, 2-(1-Methoxypropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(n-Propoxy)propyl, 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(n-Butoxy)-propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)-propyl, 3-(n-Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(n-Butoxy)-propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(n-Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(n-Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(n-Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(n-Butoxy)butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 4-(Ethoxy)butyl, 4-(n-Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(n-Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl oder 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl.

Reste R⁵ sind ferner z. B. Phenoxyethyl, 2-Phenoxyethyl, 2- oder 3-Phenoxypropyl, 2- oder 4-Phenoxybutyl, Formyloxymethyl, 2-(Formyloxy)ethyl, 2- oder 3-(Formyloxy)propyl, 2- oder 4-(Formyloxy)butyl, Methylcarbonyloxyethyl, 2-(Methylcarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(Methylcarbonyloxy)propyl, 2- oder 4-(Methylcarbonyloxy)butyl, Ethylcarbonyloxymethyl, 2-(Ethylcarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(Ethylcarbonyloxy)propyl, 2- oder 4-(Ethylcarbonyloxy)butyl, Propylcarbonyloxymethyl, 2-(Propylcarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(Propylcarbonyloxy)propyl, 2- oder 4-(Propylcarbonyloxy)butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Die Reste R⁵ und R¹⁵ sowie die unten beschriebenen Reste G⁴ sind z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl oder Isobutyryl.

Die Reste R⁵, R⁹ und R¹⁰ sind beispielsweise Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl oder Mono- oder Dibutylcarbamoyl.

Reste R⁶, R⁷, R⁹ und R¹⁰ können z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, sec-Butoxy, Isobutoxy oder tert-Butoxy sein.

Die Reste R⁶ und R¹³ sind beispielsweise Formylamino, Methylcarbonylamino, Ethylcarbonylamino, Propylcarbonylamino oder Isopropylcarbonylamino.

Reste T¹ sind weiterhin z. B. 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl, 2-, 3- oder 4-Carboxylphenyl, 2-, 3- oder 4-Acetylphenyl, 2-, 3- oder 4-Acetylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Methylsulfonylphenyl, 2-, 3- oder 4-Sulfamoylphenyl oder 2-, 3- oder 4-Carbamoylphenyl.

Die Reste R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹⁵ sind ferner z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl oder tert-Butoxycarbonyl.

Die Reste R¹⁰ sind weiterhin beispielsweise Mono- oder Dimethylsulfamoyl, Mono- oder Diethylsulfamoyl, Mono- oder Dipropylsulfamoyl, Mono- oder Dibutylsulfamoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl oder Butylsulfonyl.

Als Reste R¹³ kommen ferner in Betracht z. B. Hydroxysulfonylphenylmethyl, 2-Hydroxysulfonylphenylethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylphenylpropyl, 2- oder 4-Hydroxysulfonylphenylbutyl, Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2- oder 4-Aminobutyl, Hydroxysulfonylmethyl, 2-Hydroxysulfonylethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl, 2- oder 4-Hydroxysulfonylbutyl, Acetylaminomethyl, 2-Acetylaminomethyl, 2- oder 3-Acetylaminopropyl, 2- oder 4-Acetylaminobutyl, Benzoylaminomethyl, 2-Benzoylaminomethyl, 2- oder 3-Benzoylaminopropyl, 2- oder 4-Benzoylaminobutyl, 2-, 3- oder 4-Carboxylphenyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxysulfonylphenyl, 2-, 3- oder 4-Benzoylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Acetylaminophenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Cyanophenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, Phenylamino, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, sec-Butylamino, tert-Butylamino oder Benzoylamino.

Im folgenden werden beispielhaft Kupplungskomponenten H-K-X³ aufgeführt. Im einzelnen sind beispielsweise als Kupplungskomponenten der Naphthalinreihe Naphtholsulfonsäuren wie

1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure,
1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure,
1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure,
2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure,
2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure,
2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure,
2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2,6-Dihydroxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2,8-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure zu nennen.

Weiterhin sind beispielsweise N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Ethyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, 1-Naphthol, 2-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin oder 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure zu nennen.

Naphthalinsulfonsäuren sind beispielsweise 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-5-sulfonsäure oder 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-6-sulfonsäure.

Als Aminonaphtholsulfonsäuren sind z. B. 1-Acetylaminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylaminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylaminonaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylaminonaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Acetylaminonaphthalin-5-sulfonsäure, 2-Methylaminonaphthalin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methylaminonaphthalin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-7-hydroxysulfonylmethyl-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethylaminonaphthalin-7-hydroxysulfonylmethyl-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-(3'- oder 4'-Hydroxysulfonylphenylamino)-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Acetylaminonaphthalin-5-sulfonsäure oder 2-Acetylaminonaphthalin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure zu nennen.

Weiterhin sind Aminonaphthaline wie 1-Naphthylamin, 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure, 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 3-Amino-7-hydroxysulfonylmethyl-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-7-hydroxysulfonylmethyl-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure zu nennen.

Als Benzol-Kupplungskomponenten sind beispielsweise Resorcin, 2- und 4-Methylresorcin, 3-Hydroxyphenylimino-diessigsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure zu nennen.

Als Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy- oder 3-(C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl)pyrazol-5-one zu nennen, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Brom, Tri-

fluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamino, Nitro, Hydroxyl, Carboxyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl substituiertes Phenyl oder durch Hydroxysulfonyl substituiertes 1- oder 2-Naphthyl tragen können. Beispielsweise sind 1-Phenyl-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-, 1-(2'-Methylphenyl)-, 1-(1',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2',6'-Dichlorphenyl)-, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-S'-methylphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlor-4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dihydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(4'-Hydroxysulfonylphenyl)- oder 1-(3'-Sulfamoylphenyl)-3-carboxypyrazol-5-on, 1-(3'- oder 4'-Hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'- oder -5'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-hydroxysulfonylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(4',8'-Dihydroxysulfonyl-1-naphthyl)-, 1-(4'-Sulfamoylphenyl)-3-, 1-(6'-Hydroxysulfonyl-1-naphthyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-Phenylpyrazol-5-on-3-carbonsäureethylester, Pyrazol-5-on-3-carbonsäureethylester oder Pyrazol-5-on-3-carbonsäure zu nennen.

Andere aus der Pyrazolreihe stammende Kupplungskomponenten sind beispielsweise 1-Methyl-, 1-Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-aminopyrazol, 1-(4'-Chlorphenyl)-, 1-(4'-Methylphenyl)-5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.

N-Arylacetoacetamide sind vor allem Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern durch Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Hydroxylsulfonyl, Carboxyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl ein- oder mehrfach substituierte Derivate.

Vom Pyridin abgeleitete Kupplungskomponenten sind beispielsweise die in der DE-A-22 60 827 beschriebenen Derivate.

Als Pyrimidinkupplungskomponenten sind z. B. die in der DE-A-22 02 820, DE-A-23 08 663 oder DE-A-31 19 349 aufgeführten Verbindungen geeignet. Weiterhin sind Barbitursäure und deren N-Substitutionsprodukte zu nennen. Als N-Substituenten kommen dabei insbesondere C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl in Betracht.

Als Indolkupplungskomponenten sind beispielsweise 2-Methylindol, 2-Phenylindol, 2-Phenylindol-5-sulfonsäure, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-, 1-(2'-Carboxyethyl)-, 1-(2'-Carbamoyl-ethyl)-2-methylindol oder -2-phenylindol zu nennen.

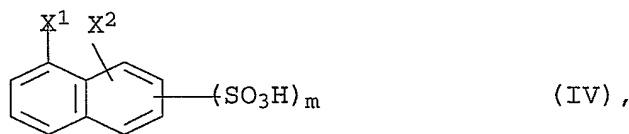
Als Pyridonkupplungskomponenten sind beispielsweise 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Phenyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyanopyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-5-acetylpyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyrid-6-on, 1,4-Dimethyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-cyanopyridin, 2-Hydroxy-4-ethyl-5-carbamoylpyrid-6-on, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-hydroxysulfonylmethylpyrid-6-on, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonylpyrid-6-on oder 1-Carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonylpyrid-6-on zu nennen.

Aminogruppentragende Kupplungskomponenten H-K-NH₂ sind aufgrund ihrer Aminogruppe zur Oligomerisierung befähigt. Insbesondere sind zur Oligomerisierung aminogruppentragende Kupplungskomponenten der Benzolreihe wie o-, m- und p-Phenylendiamin, 3-Aminophenol, 4-Methyl-3-aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Ethyl-3-aminophenol, 2,4-Diaminotoluol, 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure, o- oder m-Toluidin, o- oder m-Anisidin, Kresidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-m-toluidin, N-(2-Hydroxyethyl)anilin oder N-(2-Hydroxyethyl)-m-toluidin geeignet.

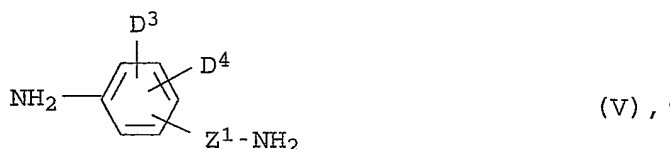
Zur Herstellung der Farbstoffe kann man eine Diazokomponente der allgemeinen Formel III



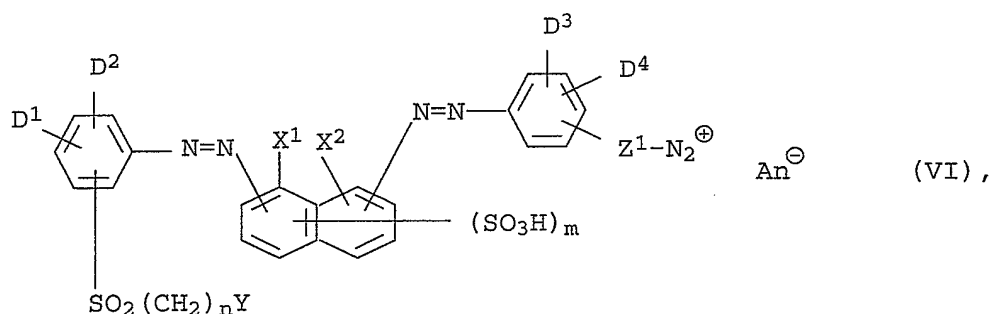
in der D¹, D², Y und n die obengenannte Bedeutung haben, diazotieren und auf eine Kupplungskomponente der Formel IV



in der X¹, X² und m die obengenannte Bedeutung haben, sauer kuppeln (Kupplungsschritt A). In einem zweiten Kupplungsschritt (Kupplung B) wird eine Diazokomponente der Formel V



in der D³, D⁴ und Z¹ die obengenannte Bedeutung haben, tetraazotiert und auf das Reaktionsprodukt der Kupplung A gekuppelt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt der allgemeinen Formel VI



wird nun auf eine Kupplungskomponente H-K-X³ gekuppelt (Kupplungsschritt C). Die Reihenfolge der Kupplungsschritte ist je nach gewünschter Zielverbindung zu variieren. Wenn X¹ Amino oder gegebenenfalls substituiertes Alkylamino bedeutet, so wird man den obigen Syntheseweg wählen, während, wenn X¹ Hydroxy bedeutet, der Kupplungsschritt B vor dem Kupplungsschritt A ausgeführt wird.

Solche Synthesen und die dafür zu wählenden Synthesebedingungen sind dem Fachmann allgemein bekannt.

Gängige Diazokomponenten III sind z. B. 2-Sulfatoethylsulfonylanilin, 2-Sulfatoethylsulfonyl-4-sulfoanilin, 4-Sulfatoethylsulfonyl-2-sulfoanilin, 3-Sulfatoethylsulfonylanilin, 3-Sulfatoethyl-4,6-disulfoanilin, 4-Sulfatoethylsulfonyl-2-sulfoanilin, 4-Hydroxyethylsulfonylanilin und 4-Sulfatoethylsulfonyl-2-methoxyanilin.

Als Kupplungskomponenten IV seien im einzelnen z. B. 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 1-Hydroxysulfonylmethylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure genannt.

Aromatische Diamine V, die sich als Ausgangsstoffe für VI eignen, sind beispielsweise 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminodiphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure und N-(4-Aminophenyl)-4-aminobenzolsulfonamid oder Benzoldiamine, die zunächst eine Aminogruppe geschützt oder in Form einer Nitrogruppe tragen.

Farbstoffe der allgemeinen Formel I, in der X³ für Amino steht, werden bevorzugt.

Führt man den Kupplungsschritt C mit Verbindungen der allgemeinen Formel VI aus, in der Y einen Vinylrest oder einen Rest -CH₂CH₂Q bedeutet (Y¹), mit der ungefähr äquimolaren Menge einer Kupplungskomponente HK-NH₂ bei einem pH-Wert von 5 bis 14, bevorzugt 6–12 aus, so erhält man Farbstoffe mit besonders vorteilhaften Eigenschaften. Unter diesen Reaktionsbedingungen reagieren vermutlich die freien Aminogruppen mit den sich bildenden Vinylsulfonen zu den ebenfalls bevorzugten Farbstoffen mit mehreren Wiederholungseinheiten. Je nach gewünschter Endgruppe kann der Rest -SO₂-(CH₂)_n-CH=CH₂ anschließend gegebenenfalls mit Aminen der Formel VII



oder mit Diaminen der Formel VIII

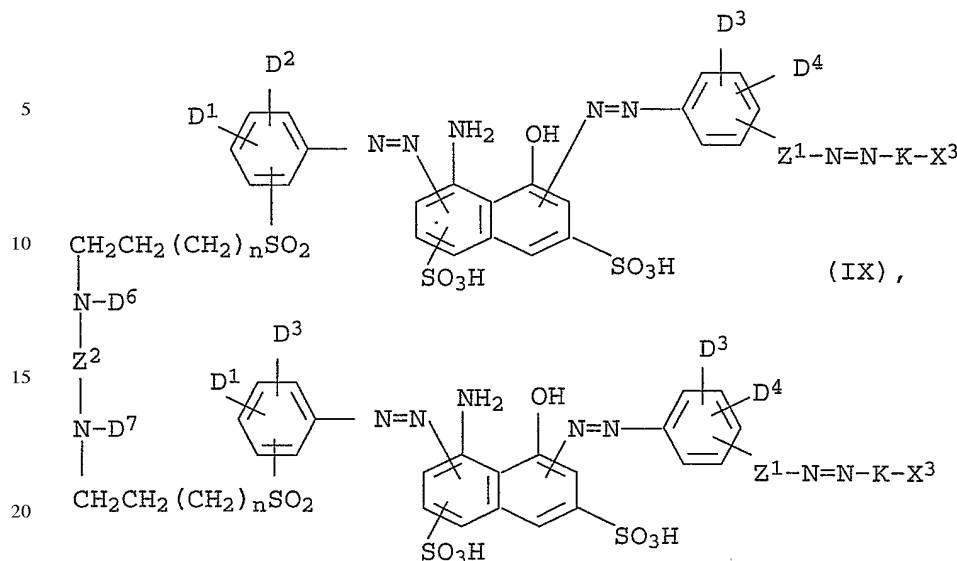


umgesetzt werden. Man erhält in der Regel Farbstoffmischungen, die sich durch ihre gute Oberflächenfärbung auszeichnen.

Als Amine VII sind beispielhaft Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin, 1,2-Dimethylpropylamin, Mono-2-ethylhexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-sec-butylamin, N-Methylbutylamin, N-Ethylbutylamin, 2-Methoxyethylamin, Di-2-methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Ethoxypropylamin, Cyclohexylamin, N-Monomethylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Benzylamin, 2-Phenylethylamin, 2-Diethylaminoethylamin, Dimethylamino-propylamin, Diethylaminopropylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Methyl ethanolamin, 2,2'-Aminoethoxyethanol, 3-Aminopropanol, 2-Aminobutanol-1, N-Methylpiperazin, N-Methylpiperazinpropylamin, Di(carboxymethyl)amin, N-Methylaminoessigsäure, 4-Aminobenzoesäure, 2-Methylimidazol und Imidazol zu erwähnen.

Als Diamine VIII seien beispielhaft Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 3-Amino-1-methylaminopropan, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Diethylentriamin, 3(2-Aminoethyl)aminopropylamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, Aminoethylethanolamin, n-Propylethanolamin, Butylethanolamin und Piperazin genannt.

Die Umsetzung der Trisazofarbstoffe, die eine Vinylsulfon-Endgruppe tragen, mit den Diaminen VIII führt zu den bevorzugten Verdopplungsprodukten der allgemeinen Formel IX



in der n, D¹, D², D³, D⁴, D⁶, D⁷, Z¹, Z² und K die obengenannte Bedeutung haben.

Es ist ebenso möglich, bereits das Kupplungsprodukt aus Diazokomponente III und Kupplungskomponente IV zu verdoppeln. Jedoch wird in der Regel aus Gründen der Löslichkeit der Verdoppelung im letzten Syntheseschritt der Vorzug gegeben.

Entsprechend können auch die Farbstoffoligomeren verdoppelt werden, so daß eine durch Oligomerisierung erhaltene Mischung die anschließend mit Diaminen VIII behandelt wurde, auch Verdoppelungsprodukte enthalten kann. Diese Farbstoffe, die durch Umsetzung des Reaktionsprodukts der ungefähr äquimolaren Kupplung von VI mit HK-NH₂ bei pH 6 bis 14 und anschließender Reaktion mit Diamin VIII erhalten werden, sind ebenfalls bevorzugt.

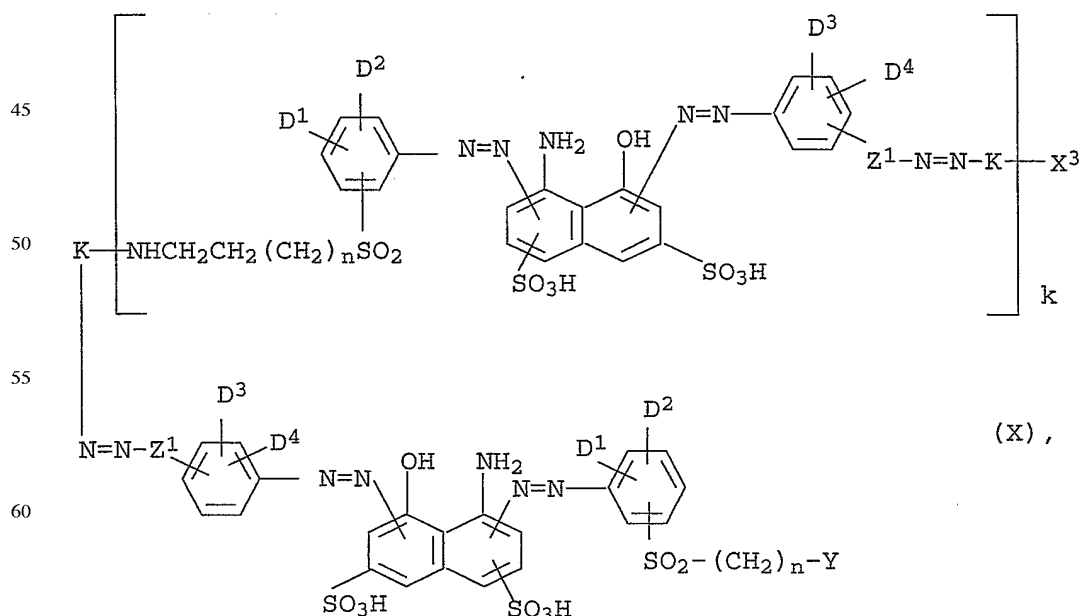
Ganz generell werden Farbstoffe der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen Y für einen Rest -CH₂CH₂-ND⁵D⁶ steht. Besonders werden Azofarbstoffe bevorzugt, in denen D⁵ und D⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest Z²-H stehen und Z² Phenylen bedeutet, oder D⁵ und D⁶ gemeinsam Piperazinyl, N-Methylpiperazinyl oder Imidazolyl bedeuten.

Ferner werden Azofarbstoffe bevorzugt, in denen D¹ Wasserstoff bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt werden Farbstoffe der Formel I, in der Y CH₂CH₂-OH bedeutet.

Weiterhin werden Azofarbstoffe bevorzugt, in denen Z¹ ein Brückenglied der Formel -SO₂NH-A- oder -NH-A- bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Azofarbstoffe der allgemeinen Formel X



in der n, k, D¹, D², D³, D⁴, Z¹, K, Y und X³ die obengenannte Bedeutung haben.

Ferner werden Azofarbstoffe der Formel I und X bevorzugt, in denen k für die Zahl 0 steht. Sie haben selber gute anwendungstechnische Eigenschaften und sind, wenn X³ Amino und Y Vinyl oder einen Rest -CH₂CH₂Q bedeutet, außer-

dem Zwischenprodukte für die bevorzugten oligomeren Farbstoffe mit k für 1, 2, 3 und 4.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten, beispielsweise von Baumwolle, Wolle, Polyamid und insbesondere Leder. Ferner sind sie als Papierfarbstoffe für Massenfärbung und Aufzeichnungsflüssigkeiten wie Tinten, insbesondere für den Inkjet, geeignet.

Man erhält auf Leder Färbungen in grünen, schwarzen sowie blauen bis marineblauen Farbtönen mit guten Naß- und Schweißechtheiten.

Sie eignen sich insbesondere zur Färbung von Lederoberflächen, da sie außerdem eine hohe Substantivität besitzen.

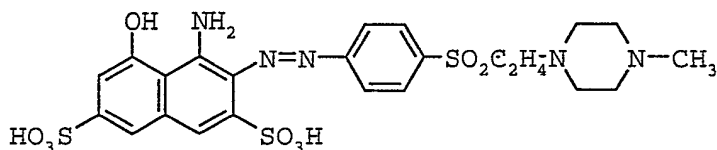
Die neuen Farbstoffe können sowohl alleine wie auch in Mischung miteinander oder auch in Mischung mit anderen Farbstoffen zur Anwendung gelangen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Herstellung der Kupplungskomponenten

Beispiel A

16,0 g 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure wurden bei pH 7,0–7,5 in 100 ml Wasser gelöst und mit 10 gew.-%iger Salzsäure auf pH 1,0 gestellt. Zu dieser Suspension gab man eine Diazoniumlösung, die aus 14,1 g p-Sulfoethylsulfonylanilin und 3,5 g Natriumnitrit hergestellt wurde. Nach 6 Stunden bei 10–15°C war kein Diazoniumsalz mehr nachweisbar. Man gab 10 g N-Methylpiperazin zu und stellte den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 10,5. Nach 10 Stunden Rühren bei 25–30°C wurde der pH-Wert mit konz. Salzsäure auf 1,0 gestellt und abgesaugt. Nach Trocknen isolierte man 21 g einer roten Kupplungskomponente der Formel



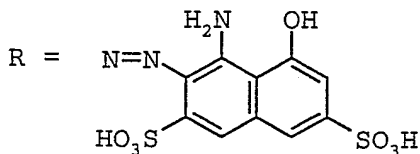
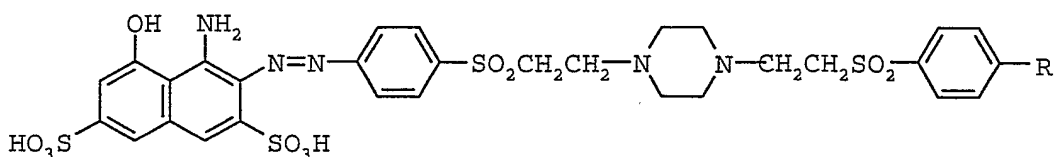
Analog Beispiel A können mit den in Tabelle 1 beschriebenen Aminen in äquivalenter Menge anstelle von N-Methylpiperazin Kupplungskomponenten erhalten werden.

Tabelle 1

Beispiel	Amine
A-1	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
A-2	$\text{HN}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{COOH}$
A-3	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N} - \text{CH}_3$
A-4	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$
A-5	
A-6	

Beispiel B

Man arbeitete wie in Beispiel A, Setzte aber anstelle von N-Methylpiperazin 2,2 g Piperazin zu. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von iso-Propanol ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man isolierte 37 g einer Kupplungskomponente der Formel

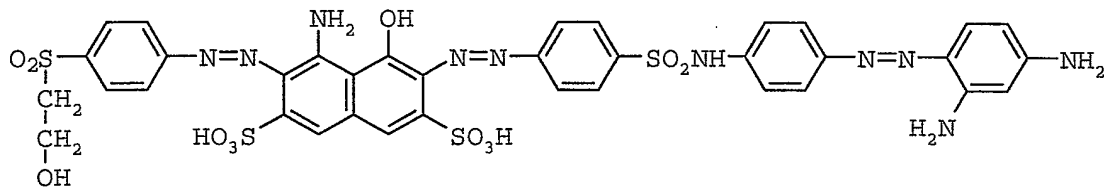


λ_{\max} (in Wasser): 552 nm und 318 nm

Durch das Massenspektrum (ESI) wurde mit einem Molpeak bei 1112 obige Struktur bestätigt.

Beispiel 1

79,8 g 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure wurden in 300 ml Wasser bei pH 7,0–7,5 gelöst und mit 150 g 10 gew.-%iger Salzsäure angesäuert. Zu dieser Suspension gab man bei 0–5°C eine Diazoniumlösung, die man aus 50,3 g p-Hydroxyethylsulfonylanilin und 17,3 g Natriumnitrit hergestellt hatte. Nach Zugabe der Diazoniumlösung wurde der pH-Wert mit festem Natriumbicarbonat auf 1,0 gestellt und die Reaktionslösung 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit war kein Diazoniumion mehr nachweisbar. Man gab eine Lösung zu, die durch Tetrazotierung von 65,8 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfamid und 34,6 g Natriumnitrit hergestellt wurde, kühlte auf 10–12°C ab und stellte durch Zugabe von Natronlauge (10 gew.-%ig) den pH-Wert auf 10,5. Nach 2 Stunden gab man 27,0 g Metaphenyldiamin zu und hielt den pH-Wert durch Zugabe weiterer Natronlauge 10 gew.-%ig bei 10,5. Dann wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure der pH-Wert auf 1,0 gesenkt und der Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen erhielt man 273 g eines schwarzen Farbstoffs der Formel

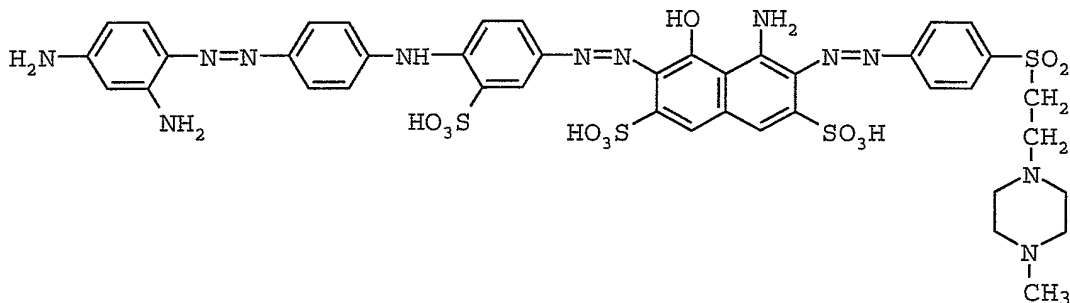


λ_{\max} (in Wasser): 608 nm, 472 nm, 399 nm

Im Massenspektrum (ESI) erkennt man einen Peak mit der Molmasse 924, was obiger Struktur entspricht.

Beispiel 2

24,5 g der in Beispiel A beschriebenen Verbindung wurden in 300 ml Wasser suspendiert und mit einer Tetrazoniumlösung aus 11,2 g 4,4'-Diaminodiphenylamin-3-sulfonsäure versetzt. Den pH-Wert erhöhte man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge auf 9,5–10,0 und hielt diesen pH-Wert bei 25°C über einen Zeitraum von 3 Stunden. Dann gab man 4,3 g Metaphenyldiamin zu und rührte weitere 6 Stunden bei 25°C. Durch Zugabe von konz. Salzsäure wurde der pH-Wert auf 1,0 gesenkt und der ausgefallene Farbstoff abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 25,7 g eines Farbstoffes der Formel

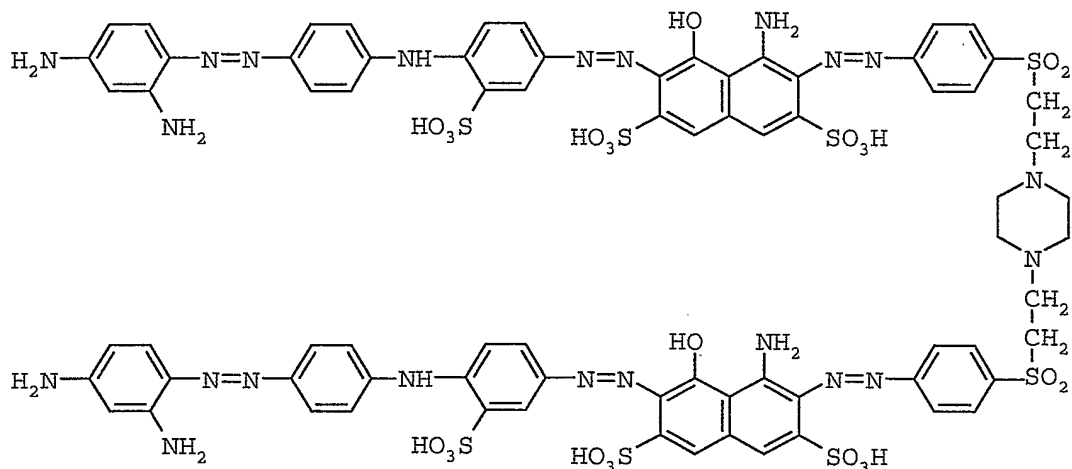


λ_{\max} (in Wasser): 610 nm, 488 nm, 322 nm

Man arbeitete wie in Beispiel 2, setzte aber anstelle der in Beispiel 2 beschriebenen Verbindung die in den Beispielen A-1-A-6 beschriebenen Verbindungen ein.

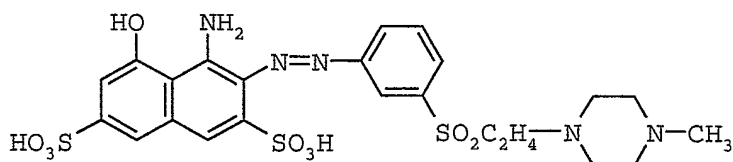
Beispiel 9

Man arbeitete wie in Beispiel 2, setzte aber das Produkt aus Beispiel B ein und gleichzeitig die doppelte Menge an tetrazotierter 4,4'-Diaminodiphenylamin-3-sulfonsäure. Man isolierte 34 g des Farbstoffes der Formel



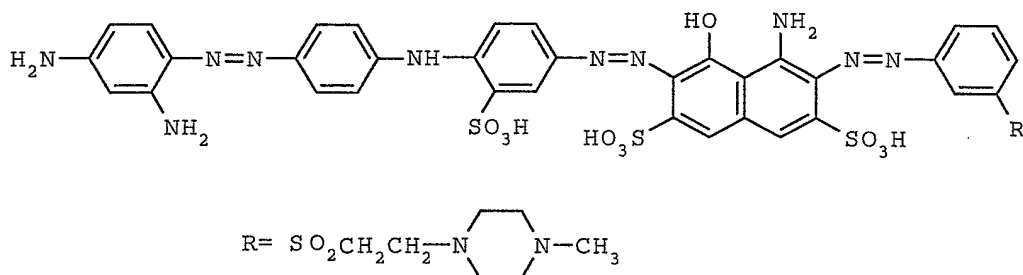
Beispiel 10

28 g m-Sulfatoethylsulfonylanilin wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure auf pH 0,2 gestellt. Bei 0-5°C gab man 6,9 g Natriumnitrit zu. Nach 2 Stunden wurden Reste von Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Diese Lösung gab man zu einer Lösung von 32 g 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure in 60 ml Wasser von pH 1,0 und rührte 6 Stunden bei 10-12°C. Dann gab man 20 g N-Methylpiperazin zu, erhöhte den pH-Wert auf 10,5 durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge und rührte weitere 3 Stunden bei 25-30°C. Durch Zugabe von Salzsäure wurde der pH-Wert auf 1,0 gestellt, dann der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Man isolierte 50 g der Verbindung der Formel



λ_{\max} (in Wasser): 534 nm, 310 nm

Man arbeitete nun weiter wie in Beispiel 2 beschrieben und isoliert nach Trocknung 23 g eines Farbstoffes der Formel

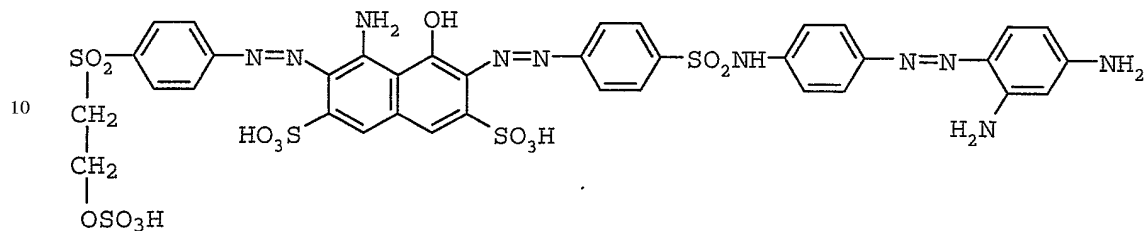


λ_{\max} (in Wasser): 598 nm, 482 nm, 310 nm

Beispiel 11

Zu einer Suspension von 79,8 g 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure in 300 ml Wasser bei pH 1,0 gab man eine Diazoniumlösung, die aus 70,3 g p-Sulfatoethylsulfonylanilin in 1000 ml Wasser und 17,3 g Natriumnitrit hergestellt wurde. Man rührte 6 Stunden bei 5-10°C und pH 0,9-1,0. Danach gab man eine Lösung zu, die durch Tetrazoti-

rung von 65,8 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfamid und 34,5 g Natriumnitrit hergestellt wurde. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumacetat auf 5,0 gestellt und weitere 6 Stunden bei 25°C gerührt. Dann gab man 27 g Metaphenyldiamin zu, erhöhte den pH-Wert auf 7,0 und rührt weitere 4 Stunden bei 25°C. Anschließend wurde die homogene Lösung sprühtrocknet (Eingangstemperatur 170°C). Man isolierte 232 g eines schwarzen Pulvers, das 56,9% Salze, 4,8% Wasser und 38,3% eines Farbstoffes der Formel



enthält und Leder in tiefschwarzen Tönen anfärbt.
 λ_{max} (in Wasser): 606 nm, 458 nm, 398 nm, 312 nm

Beispiel 12

Man arbeitete wie in Beispiel 11 beschrieben. Nach der Zugabe von Metaphenyldiamin erhöhte man den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 10,5–11,0 und rührte 5 Stunden bei 25–30°C. Dann wurde der pH-Wert auf 7,5 gesenkt und der ausgefallene Farbstoff abgesaugt. Man isolierte nach Trocknen 208 g eines schwarzen Pulvers, das 16,3% Salze und 1,4% Wasser enthält und Leder in tiefschwarzen Tönen anfärbt. Der farbige Anteil ist eine Mischung, in welcher durch Massenspektrometrie (ESI) die Molmassen 1921, 2828 und 4563 nachgewiesen werden konnten.
 λ_{max} (in Wasser): 596 nm, 454 nm, 400 nm, 310 nm

Beispiel 13

Man arbeitete wie in Beispiel 11 beschrieben. Nach beendeter Reaktion mit Metaphenyldiamin gab man 42,5 g Imidazol zu und erhöhte den pH-Wert auf 10,0. Nach 8 Stunden bei 25–30°C wurde der pH-Wert auf 6,5–7,0 gestellt und die Suspension sprühtrocknet (Eingangstemperatur 150°C). Man isolierte 562 g eines schwarzen Pulvers, das 59,2% Salze, 2,2% Wasser und 38,6% Farbstoff enthält. Im Massenspektrogramm (ESI-Methode) wurden Molpeaks bei 974, 1881, 1920, 2536 und 2787 nachgewiesen.
 λ_{max} (in Wasser): 614 nm, 468 nm, 320 nm

Beispiel 14

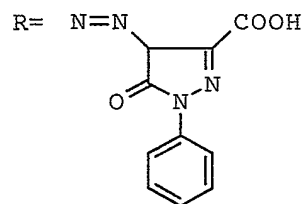
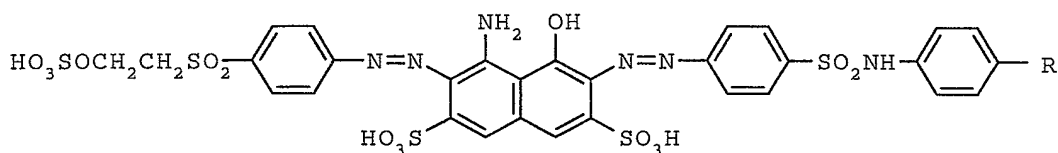
Man arbeitete wie in Beispiel 11. Nach beendeter Reaktion mit Metaphenyldiamin gab man 78,8 g N-Methylpiperazin zu, erhöhte den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 11,0 und rührt 3 Stunden bei 25–30°C. Der pH-Wert wurde dann auf 7,5 gesenkt und die Suspension sprühtrocknet. Man isolierte 650 g eines schwarzen Pulvers, das 46,1% Salze, 5,4% Wasser und 48,5% Farbstoff enthält und das Leder in tiefschwarzen Tönen anfärbt.
 λ_{max} (in Wasser): 614 nm, 466 nm, 320 nm

Beispiel 15

Man arbeitete wie in Beispiel 11. Nach beendeter Reaktion mit Metaphenyldiamin gab man 11,3 g Piperazin zu und erhöhte den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 10,0. Nach 8 Stunden bei 25–30°C wurde mit Salzsäure auf pH 3–4 gestellt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Trocknen isolierte man 246 g eines schwarzen Pulvers, das Leder in tiefschwarzen Tönen anfärbt.
 λ_{max} (in Wasser): 614 nm, 468 nm, 320 nm

Beispiel 16

Man arbeitete wie in Beispiel 11, ersetzte aber Metaphenyldiamin durch 51 g N-Phenyl-3-carboxypyrazolon. Durch Sprühtrocknung isolierte man 600 g eines dunkelgrünen Pulvers, das 51,3% Salze, 4,2% Wasser und 44,5% Farbstoff der Formel,



λ_{\max} (in Wasser): 604 nm, 478 nm, 310 nm
der Leder in dunkelgrünen Tönen anfärbt.

Beispiel 17-20

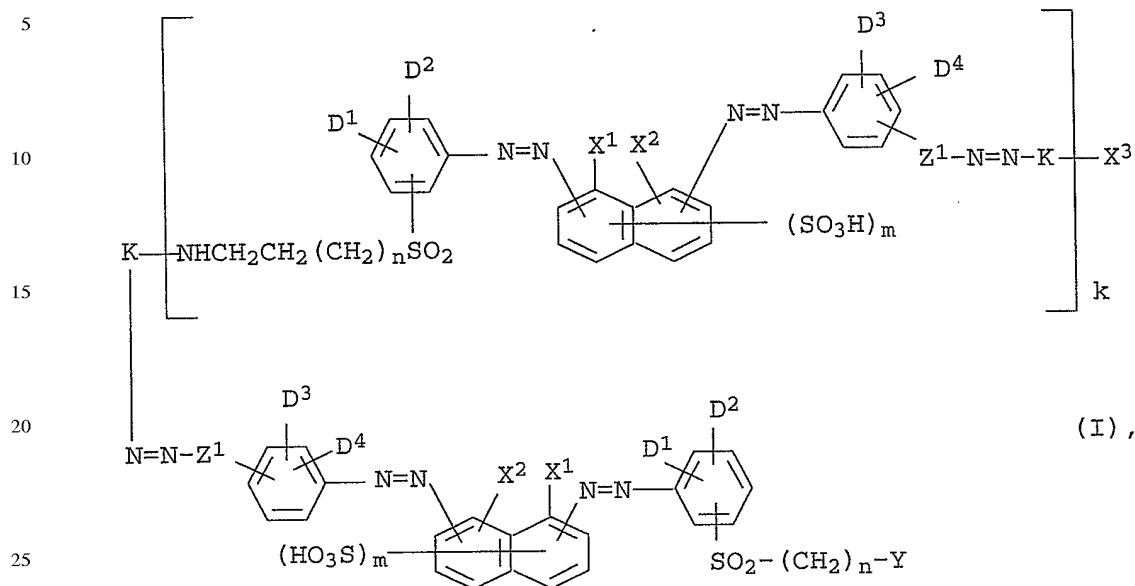
Man ersetze Metaphenyldiamin im Beispiel 11 durch folgende Kupplungskomponenten:

Beispiel	Kupplungskomponente	λ_{\max} in Wasser	Farbton auf Leder
17		596 396 308	grün
18		596 394 308	grün
19		598 396 312	marine blau
20		610 482 302	blau

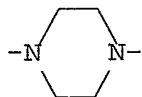
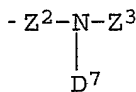
Beispiel 21

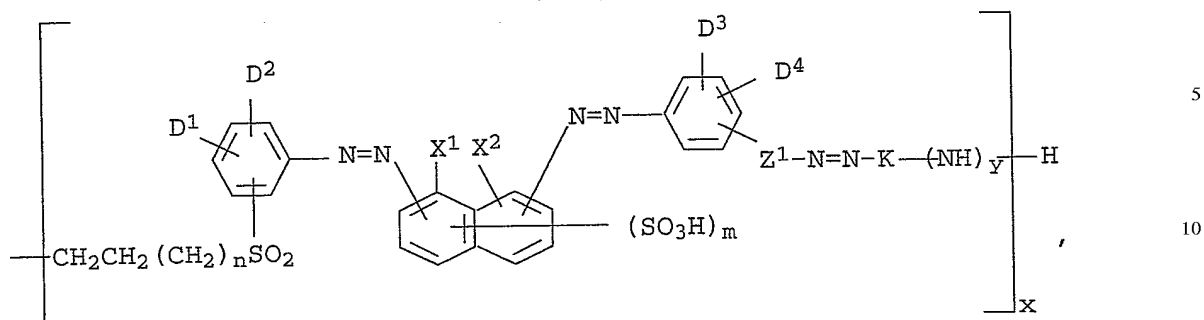
100 g eines in üblicher Weise gegerbten Leders mit einer Falzstärke von 2,2 mm wurden in 50 g Wasser bei einer Temperatur von 40°C mit 2 g Natriumacetat und 0,5 g Natriumbicarbonat durch 180-minütiges Walken und anschließend nach Zugabe von 100 g Wasser bei einer Temperatur von 30°C über Nacht in einem Walkfaß neutralisiert. Das Leder wurde dann durch 10-minütiges Walken in 200 g Wasser gewaschen. Anschließend wurde die Nachgerbung in 30 g Wasser bei einer Temperatur von 30°C mit 13 g handelsüblicher synthetischer Gerbmittel durchgeführt. Das Leder wurde 65 Minuten in der Nachgerbflüssigkeit gewalkt. Die Färbung wurde dann so vorgenommen, daß 2 g Farbstoff aus Beispiel 23 zugegeben wurden und 120 Minuten bei 25°C gewalkt wurde. Anschließend wurden 150 g Wasser zugegeben und weitere 10 Minuten gewalkt. Nach Zugabe von 1 g konz. Ameisensäure wurde 30 Minuten gewalkt und die Flotte abgelassen. Das Leder wurde gewaschen, indem man bei einer Temperatur von 40°C mit 200 g Wasser versetzte und 10 Minuten walkte. Danach wurde die Flotte erneut abgelassen. Die Fettung wurde in 100 g Wasser bei einer Temperatur von 55°C durch Zugabe von 5 g eines handelsüblichen Fett-Lickers durch 40 = minütiges Walken durchgeführt. Nach dem Ansäuern mit 1 g Ameisensäure walkte man weitere 40 Minuten. Danach wurde das Leder kalt gespült, ausgereckt, getrocknet, in Sägespäne eingelegt, gestollt und vakuumgetrocknet. Man erhält eine tiefschwarze Färbung, die besonders intensiv auf der Haarseite des Leders ist.

1. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der

einer der Reste X^1 und X^2 Hydroxy und der andere Amino oder gegebenenfalls mit Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkylamino n 0 oder 1 m 1 oder 2 k 0 oder, wenn X^3 NH_2 bedeutet, zusätzlich eine Zahl 1, 2, 3 oder 4 D^1 , D^2 , D^3 und D^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl Z^1 eine direkte Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-SO_2NH-A-$, $-SO_2NAlk-A-$, $-SO_3-A-$, $-NH-A-$, $-NAlk-A-$, $-SO_2-A-$, $-SONH-A-$, $-CONH-A-$ oder $-CO-A-$, worin A Phenylen, das mit Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, oder Naphthylen, das mit Hydroxysulfonyl oder Carboxyl substituiert sein kann, wobei A mit der Azobrücke verknüpft ist, Alk C_1 - C_8 -Alkyl, das durch 1 bis 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome, 1 Schwefelatom oder 1 Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann und durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen, Cyano, Carboxy, Hydroxysulfonyl, Carbamoyl, Phenyl oder Hydroxysulfonylphenyl substituiert sein kann, oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl K den Rest eines gegebenenfalls substituierten Derivates der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol- oder N -Arylacetoacetamidreihe X^3 Wasserstoff oder Amino und Y einen Rest $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2-ND^5D^6$, $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2Q$, worin Q für eine unter alkalischen Reaktionsbedingungen abspaltbare Gruppe steht, D^5 und D^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel Z^2-H , worin Z^2 für C_1 - C_8 -Alkylen steht, das durch 1 bis 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Imino- und gegebenenfalls mit Hydroxy oder Methoxy substituierte C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen oder einen Restunterbrochen sein kann und das mit Hydroxy, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen, Cyano, Carbamoyl, Phenyl, Carboxyphenyl oder Amino substituiert sein kann, Phenylen, Carboxyphenylen, sowie D^5 außerdem ein Rest der Formelworin D^7 Wasserstoff oder gegebenenfalls mit Hydroxy oder Methoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet oder D^6 und D^7 gemeinsam für C_1 - C_4 -Alkylen stehen, Z^3 ein Rest der Formel



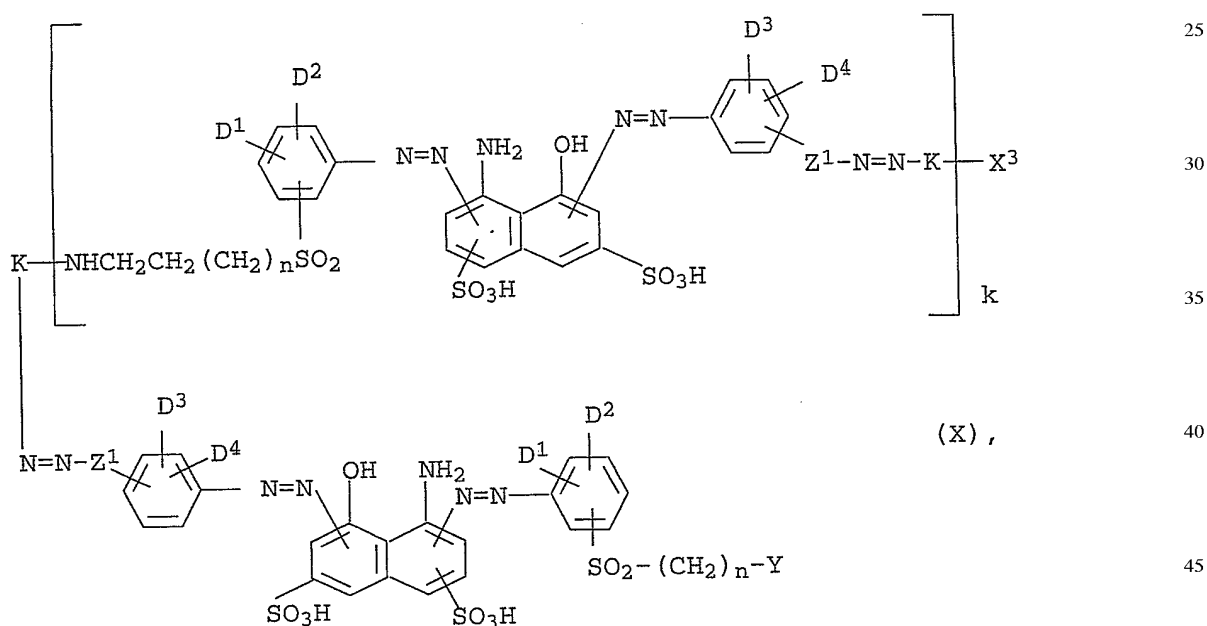
worin x 1, 2, 3, 4 oder 5 und y = 1 oder wenn x = 1 auch y = 0 bedeuten
oder D⁵ und D⁶ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen
Rest stehen, der gegebenenfalls Stickstoff oder Sauerstoff als weiteres Heteroatom aufweist, und substituiert sein
kann,

bedeuten.

2. Azofarbstoffe nach Anspruch 1, wobei D¹ Wasserstoff bedeutet.

3. Azofarbstoffe nach Anspruch 1 oder 2, wobei Z¹ ein Brückenglied der Formel -SO₂NH-A-, oder -NH-A- bedeu-
tet und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

4. Azofarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3 der allgemeinen Formel X



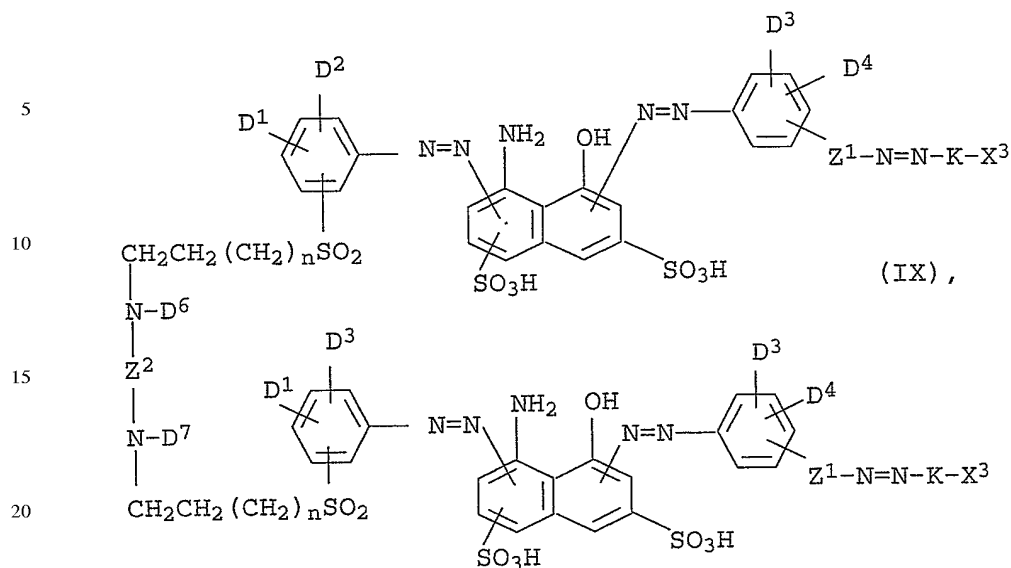
in der n, k, D¹, D², D³, D⁴, Z¹, K, Y und X³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Azofarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei k die Zahl 0 bedeutet.

6. Azofarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei Y einen Rest CH₂CH₂-ND⁵D⁶ bedeutet.

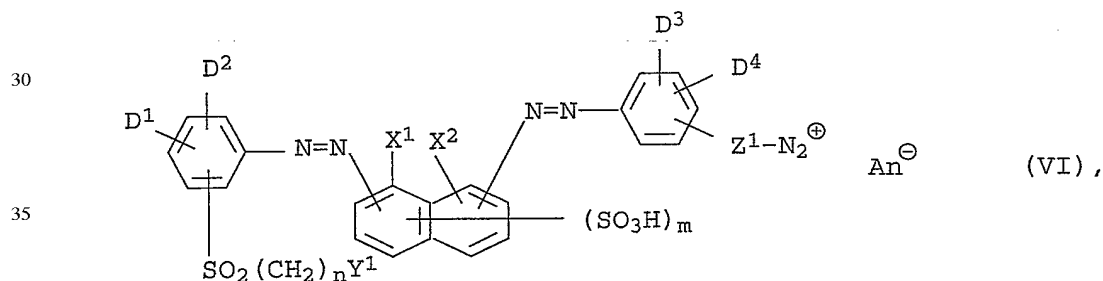
7. Azofarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei X³ Amino bedeutet.

8. Azofarbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 6 der allgemeinen Formel IX



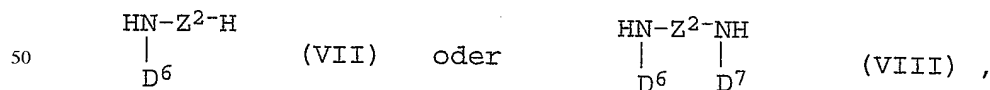
in der n, D¹, D², D³, D⁴, D⁶, D⁷, Z¹, Z² und K die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

25 9. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 7, indem man ein Diazoniumsalz der allgemeinen Formel VI



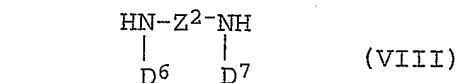
in der

40 An[⊖] das Äquivalent eines Anions und
 Y¹ einen Rest -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂Q bedeutet und
 m, n, Q, D¹, D², D³, D⁴, Z¹, X¹ und X² die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit der ungefähr äquimolaren
 Menge einer Kupplungskomponente HK-NH₂,
 worin K den Rest eines gegebenenfalls substituierten Derivats der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimi-
 45 din-, Indol- oder N-Arylacetoamidreihe bedeutet,
 bei einem pH-Wert von 5 bis 14 und anschließend gegebenenfalls mit einem Amin der Formel VII oder VIII



in denen Z², D⁶ und D⁷ die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben, umgesetzt.

55 10. verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit einem Diamin der Formel VIII



in der Z², D⁶ und D⁷ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, umgesetzt.

11. Farbstoffmischungen erhältlich gemäß den Verfahren der Ansprüche 9 und 10.

12. Verwendung der Farbstoffe und ihrer Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zum Färben von, natürli-
 65 chen oder synthetischen Substraten.